

## **(p-d)<sub>σ</sub>-ГОМОСОПРЯЖЕНИЕ В α-ПИРИДИЛСИЛАНАХ**

© 2001 г. А.Ю.Осадчев, \*В.В.Шаманин, С.С.Скороходов

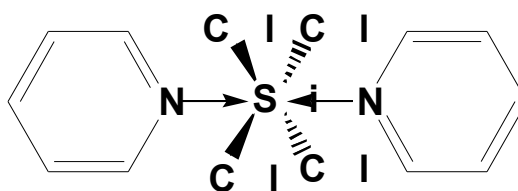
Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31, Россия

### **Аннотация.**

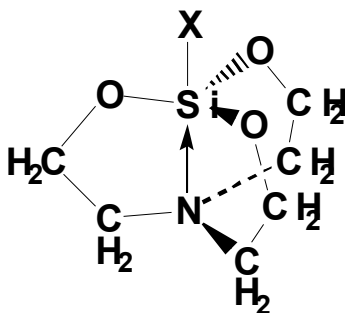
При исследовании диметил-ди-α-пиридилсилана и диметил-ди-β-пиридилсилана методами: УФ- и <sup>29</sup>Si-ЯМР-спектроскопии – установлено наличие реализующегося непосредственно через пространство по механизму (p-d)<sub>σ</sub>-гомосопряжения внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия между вакантными 3d-орбиталями атома кремния и неподеленной электронной парой азота, находящегося в молекуле в β-положении относительно кремния.

### **Введение.**

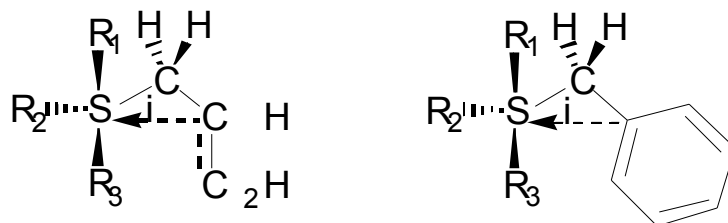
Известно [1], что кремний, как элемент третьего периода, обладая вакантными 3d-орбиталями и выступая в качестве акцептора электронной плотности, может образовывать межмолекулярные донорно-акцепторные комплексы с различными соединениями, имеющими в своей структуре кратные связи или гетероатомы с неподеленными электронными парами, в частности, атомы азота. Например, комплекс :



может быть выделен в кристаллическом состоянии. Он стабилен вплоть до температуры плавления [2]. Возможность аналогичного внутримолекулярного трансаннулярного донорно-акцепторного взаимодействия между кремнием и азотом была показана при изучении силатранов [3, 4]:



Ранее, при спектральном исследовании аллильных и бензильных производных кремния нами было зафиксировано образование внутримолекулярного  $\pi$ -комплекса между атомом кремния и  $\pi$ -электронной системой, находящейся в  $\beta$ -положении относительно последнего [5, 6, 7]. Соответствующее внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между вакантными 3d-орбиталями атома кремния и  $\pi$ -электронами реализуется непосредственно через пространство, по механизму  $(p-d)_{\sigma,\pi}$ -гомосопряжения:



Учитывая ярко выраженный нуклеофильный характер азота, аналогичный [5, 6, 7] или еще более сильный эффект гомосопряжения можно было бы ожидать в случае ковалентных кремнийорганических соединений, содержащих атом азота в  $\beta$ -положении по отношению к атому металла:

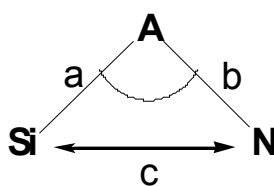


Схема 1.

Действительно, практически во всех органических соединениях с нелинейной конфигурацией Si–A–N-связей расстояние между атомами кремния и азота с (схема 1), как правило, значительно меньше суммы их вандерваальсовых радиусов, составляющей 3.67 Å (напомним, что вандерваальсовы радиусы кремния и азота составляют, соответственно: 2.17 Å и 1.50 Å [8, 9]). Это говорит о неизбежности существования между ними специфического взаимодействия, вызванного перекрыванием валентных оболочек рассматриваемых атомов.

В недавней работе [10] обнаружено неожиданно сильное взаимодействие между кремнием и азотом в N,N-диметилгидроксиламинохлорсилане:  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ . Например, в

кристалле  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$  найдено чрезвычайно малое значение  $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ -угла, примерно равное  $79.7^\circ$ , и, соответственно, очень сближенное взаиморасположение атомов азота и кремния на расстоянии всего  $2.028 \text{ \AA}$ . Однако вопреки, казалось бы, ожидаемому, авторами комплексообразования кремния с азотом, а о наличии лишь обратного сверхсопряжения между неподеленной электронной парой азота и  $\sigma^*$ -разрыхляющей орбиталью валентной оболочки кремния. В связи с этим даже само взаимодействие азота с кремнием авторы [10] называют не донорно-акцепторным, а просто донорным.

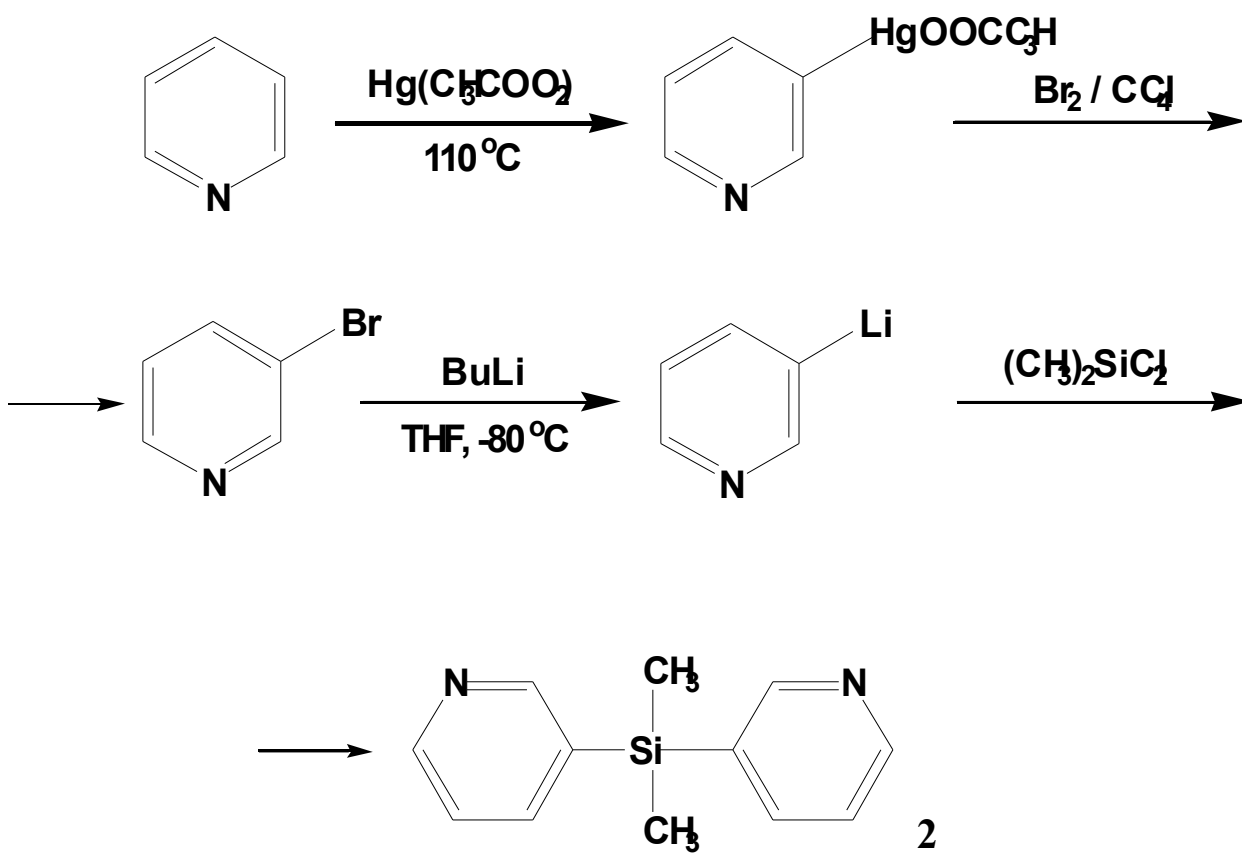
Таким образом, можно утверждать, что в данной области химии кремнийорганических соединений сложилась противоречивая ситуация: при межмолекулярном или трансаннулярном внутримолекулярном взаимодействии азота с кремнием априори не исключается образование донорно-акцепторного комплекса, в то время как внутримолекулярное  $\beta$ -взаимодействие, сводится лишь к обратному сверхсопряжению, даже несмотря на явное сближение и перекрывание валентных оболочек взаимодействующих атомов.

В этой связи интересно было исследовать  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиридилные производные кремния с целью изучения механизма делокализации электронной плотности в случае, когда расположение атомов азота и кремния в 1,3-положении по отношению друг к другу ( $\alpha$ -пиридилное производное (1)) благоприятно для реализации между ними  $(p-d)_{\sigma, \pi}$ -гомосопряжения в сравнении с ближайшим аналогом, не имеющим предпосылок для подобного взаимодействия ( $\beta$ -пиридилное производное (2)).

Исследование подобных тонких эффектов необходимо для более полного понимания природы уникальных свойств как низкомолекулярных, так и полимерных кремнийорганических соединений.

## Результаты.

В связи с изложенным во введении нами впервые были синтезированы диметил-ди- $\alpha$ -пиридилсилан (1) и диметил-ди- $\beta$ -пиридилсилан (2) согласно нижеприведенным схемам А и В соответственно:



Синтез **2**, как было выше заявлено, преследовал цель путем сопоставительного анализа, во-первых, исключить эффект  $(p-d)_\pi$ -сопряжения, поскольку следует ожидать, что его влияние на электронную структуру и ЯМР-спектры **1** и **2** будет, примерно, соизмеримым. Во-вторых, по возможности нивелировать влияние сверхсопряжения атома кремния с  $\pi$ -системой пиридилных ядер и, тем самым, выделить в чистом виде компоненту взаимодействия, связанную с азотом и его расположением как в кольце, так и относительно атома кремния.

В  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-спектр **2** (рис. 1) присутствует один сигнал в области +7.2 м.д. относительно тетраметилсилана (ТМС). В случае **1** также наблюдается одиночная, сильно уширенная (ширина на полувысоте  $\sim 18$  м.д.), бесструктурная полоса, но, в отличие от **2**, в области значительно более сильного поля – -90 м.д. Положение полос свидетельствует о наличии в **1** по сравнению с **2** и ТМС большой избыточной электронной плотности на атоме кремния, составляющей, примерно, половину элементарного заряда электрона.

В этой связи следует обратить внимание на то, что с точки зрения обратного сверхсопряжения эта большая избыточная электронная плотность должна находиться, в основном, на  $\sigma^*$ -разрыхляющих орбиталях Si-C<sub>Ar</sub>-связей. Это обстоятельство неизбежно должно было бы привести к дестабилизации и неустойчивости соединения **1**. Но, вопреки этим ожиданиям, синтезированные пиридилсиланы: и **1**, и **2** – весьма стабильны и, что более существенно, примерно в равной мере.

Большой избыточный заряд и значительное уширение  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-полосы **1**, вероятно, объясняются сильным донорно-акцепторным взаимодействием кремния с атомом азота пиридинового цикла прямо через пространство, без участия «посредников». Поскольку ядро азота обладает спином 1 и квадрупольным моментом, то вследствие этого должно происходить расщепление  $^{29}\text{Si}$ -сигнала на три одинаковых компоненты с дополнительным («квадрупольным») уширением каждой из них, что и приводит, в конечном итоге, к утрате сверхтонкой структуры и широким линиям  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-спектра.

В абсорбционном УФ-спектре **2** (рис. 2) наблюдаются полосы, близкие к таковым для 2-пиколина, а именно: бензоидная  $^1L_b$ -полоса и перекрывающаяся с ней полоса  $n-\pi^*$  перехода в области 280 нм.

Принципиально иная картина наблюдается в спектре **1** (рис. 2), где наряду с отмеченными выше максимумами полос поглощения наблюдается новая, более длинноволновая полоса при 325 нм, которая на основании ее сольватохромного поведения может быть отнесена к полосе внутримолекулярного переноса заряда. Это, в совокупности с  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-данными, свидетельствует о наличии в случае **1** внутримолекулярного комплексообразования, т.е.  $(p-d)_{\sigma,\pi}$ -гомосопряжения кремния с азотом.

Учитывая проблематичность объяснения вышеописанных спектральных эффектов  $(p-d)_\pi$ -компонентой сопряжения, поскольку последняя с примерно соразмерной интенсивностью может реализовываться и в **1**, и в **2** приходим к выводу, что в **1** гомосопряжение представлено, в основном,  $(p-d)_\sigma$ -компонентой, т.е.  $(p-d)_\sigma$ -гомосопряжением 3d-орбитали кремния с  $sp^2$ -орбиталью неподеленной электронной пары атома азота (схема 2):

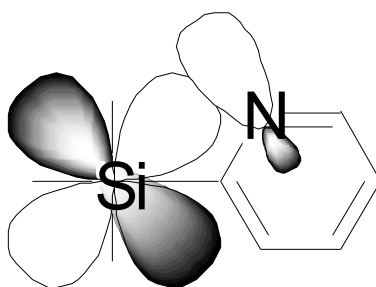


Схема 2.

### Экспериментальная часть.

Спектры ЯМР промежуточных и конечных продуктов были записаны на приборе Brucker AC-300. Использовали 5% растворы соединений в  $CDCl_3$  при 25 °C. IR-FT-Spectra были записаны в таблетках KBr (навеска 5 мг) на приборе Brucker IFS-88. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin-Elmer. УФ-спектры записаны на комплексе KSVU-23 ( LOMO, Russia).

### Диметил ди- $\alpha$ -пиридилсилан.

#### **2-Бромпиридин.**

В литровую трехгорлую колбу помещали 250 мл концентрированной соляной кислоты и при наружном охлаждении смесью льда и соли прибавляли порциями 50 г (0.53 моля) 2-аминопиридина. Не прекращая наружного охлаждения, при 0 °C к раствору прикапывали 80 мл (1.55 моля)  $Br_2$  в течение 40 минут. Поднимали температуру в колбе до 10 °C и прикапывали при охлаждении раствор 95 г (1.33 моля)  $NaNO_2$  в 200 мл воды в течение 1 часа. Затем, после дополнительного получасового перемешивания, прикапывали в течение 2 часов 300 мл 50% раствора NaOH при температуре, не превышающей 20 °C. При этом наблю-

далось сильное вспенивание и выделение окислов азота. Перемешивали 10 часов и экстрагировали 2-бромпиридин серным эфиром. Органический слой отделяли, сушили КОН и затем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгоняли растворитель. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 42%.

$$n_d^{20}=1.5675;$$

$$T_{\text{кип}} = 194\text{ }^{\circ}\text{C} / 750\text{ мм рт. ст.};$$

$$^1\text{H-ЯМР, } \sigma \text{ ppm: } 7.6 (\text{H}_5), 7.8 (\text{H}_3), 7.95 (\text{H}_4), 8.6 (\text{H}_6).$$

#### **Диметилди- $\alpha$ -пиридилсилан.**

В 250 мл колбу с мешалкой с герметичным затвором, подводом аргона, обратным холодильником и капельной воронкой поместили 4.8 г (0.2 моля) магниевой стружки и 50 мл абсолютного серного эфира. Нагрели до кипения и прикапали в течение 2 часов смесь 16 г (0.1 моля) 2-бромпиридина и 5 г (0.038 моля)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 100 мл серного эфира. Дополнительно перемешивали при кипении еще 4 часа и прикапали 5.8 г (0.045 моля) диметилдихлорсилана в 30 мл серного эфира. После этого смесь нагревали при кипении 5 часов, охладили до комнатной температуры и гидролизовали раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Отделяли эфирный слой, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгоняли эфир. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 27 %.

$$T_{\text{кип}} = 135\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{ мм рт. ст.}; T_{\text{пл}} = 62\text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$^1\text{H-ЯМР-спектр, } \sigma, \text{ ppm: } 0.03 (6\text{H, Si-CH}_3), 7.55 (2\text{H, H}_5), 7.5 (2\text{H, H}_3),$$

$$7.7 (2\text{H, H}_4), 8.3 (2\text{H, H}_6);$$

$$\text{ИК-спектр, } \nu \text{ cm}^{-1}: 3010 (\text{C-H, Ar}), 2970 (\text{C-H, CH}_3), 1550, 1543 \text{ d}(\text{C}=\text{C, Ar}).$$

### Диметил ди-β-пиридилсилан.

#### **Ацетат 3-пиридилртути.**

В колбу с обратным холодильником поместили 31.8 г (0.1 моля) ацетата окисной ртути, 64 мл (0.8 моля) пиридина и 14 мл (0.8 моля) воды. Смесь нагревали при кипении 30 часов, охладили до 80 °С и декатировали жидкость с осадка. При охлаждении из раствора выпал белый игольчатый осадок, который отфильтровали при охлаждении и промыли небольшим количеством холодной воды. Сушили в вакууме до постоянного веса. Выход 27 г.

#### **3-Бромпиридин.**

В колбе смешали 20.4 г (60.7 ммоль) ацетата 3-пиридилртути с 3.1 мл (60.7 ммоль) Br<sub>2</sub> в 100 мл 1,2-дихлорэтана при 30 °С. В течение часа наблюдается растворение уксуснокислой 3-пиридилртути и выпадение нового осадка CH<sub>3</sub>COONHgBr, который отделили фильтрованием, а фильтрат упарили. Кристаллический остаток перемешивали с концентрированным раствором аммиака, при этом выделяется практически бесцветный 3-бромпиридин, который отделяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перегоняли в вакууме. Выход 4.6 г.

$$n_d^{20}=1.5690;$$

$$T_{\text{кип}} = 172\text{ °С} / 760\text{ мм рт. ст.};$$

$$^1\text{H-ЯМР-спектр, } \sigma \text{ ppm: } 7.7 (\text{H}_5), 8.2 (\text{H}_4), 8.75 (\text{м, H}_2, \text{H}_6)$$

#### **Диметил-ди-β-пиридилсилан.**

В колбу, помещенную в охлаждающую баню из сухого льда и ацетона, снабженную мешалкой, внутренним термометром, подводом аргона и капельной воронкой поместили 100 мл тетрагидрофурана, перегнанного с К-зеркала и 8 г (50 ммоль) 3-бромпиридина. При температуре в колбе не выше -70 °С в течение 20 минут прикапали 55 ммоль 1.86 М раствора н-бутиллития в гексане. Перемешивали 1 час при той же температуре и затем, при -40 °С прилили 2.7 г (20 ммоль) диметилдихлорсилана. Смесь перемешивали при температуре, не превышающей -30 °С в течение 6 часов и затем оставили медленно нагреваться до комнатной температуры в течение ночи. Фильтровали выпавшие соли, отгоняли растворитель, и остаток фракционировали в вакууме. Выход 43%.



$T_{\text{кип}} = 129-131\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{ мм рт.ст.}; T_{\text{пл}} = 46\text{ }^{\circ}\text{C};$

$^1\text{H}$ -ЯМР-спектр,  $\sigma$  ppm: 0.15 (12H, Si-CH<sub>3</sub>), 7.55 (H<sub>5</sub>), 8.0 (H<sub>4</sub>),  
8.15 (м, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>)

### Выводы.

На основе анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании впервые нами синтезированных  $\alpha$ - и  $\beta$ -дипиридилсиланов, а также учитывая и критически оценивая имеющиеся опубликованные данные, мы пришли к следующим выводам:

1. При обсуждении тонких эффектов в пиридилных кремнийорганических, как низкомолекулярных, так и полимерных соединениях необходимо учитывать донорно-акцепторное взаимодействие валентной оболочки металла с неподеленной электронной парой азота, находящегося в  $\beta$ -положении относительно кремния.
2. Это взаимодействие реализуется непосредственно через пространство по механизму, в основном, (p-d) $_{\sigma}$ -гомосопряжения и проявляется в существовании необратимого по своей природе внутримолекулярного комплекса с переносом заряда, в котором n-орбиталь азота выступает в качестве донора, а d-орбиталь элемента в роли акцептора электронной плотности, что иллюстративно представлено на схеме 2.

### Литература.

1. Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Parts 1, 2, 3, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998.
2. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
3. V. Pestunovich, S. Kirpichenko and M. Voronkov, Silatranes and Their Tricyclic Analogs, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 24.
4. M.G. Voronkov, V.P. Barishok // J. Organomet. Chem. 1982 V. 239, P.199.
5. A.Yu. Osadchev, A.R. Pushkarev, Yu.Yu. Nikitina, V.V. Shamanin, S.S. Skorokhodov, Zh. Obshh. Khim., 70 (2000) 1470 (Rus.).

6. S.S. Skorokhodov, A.Yu. Osadchev, V.V. Shamanin, Macromol. Symp. (in press).
7. V.V. Shamanin, A.Yu. Osadchev, S.S. Skorokhodov, Dokl. AN Russia (Rus, in press).
8. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 3<sup>rd</sup> edn., Cornell Univ. Press, Ithaca-New York, 1960.
9. R.T. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc., 105 (1983) 2259.
10. N.W. Mitzel and U. Lohse, J. Amer. Chem. Soc., 120 (1998) 7320.

Подписи к рисункам.

Рис. 1.  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-спектры 5% растворов диметил-ди- $\alpha$ -пиридилсилана **1** (кривая 1) и диметил-ди- $\beta$ -пиридилсилана **2** (кривая 2) в  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C.

Рис. 2. Абсорбционные УФ-спектры диметил-ди- $\alpha$ -пиридилсилана **1** (кривая 1) и диметил-ди- $\beta$ -пиридилсилана **2** (кривая 2) в метаноле, 20 °C.